

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-219460

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.Cl.

B29C 47/14
B29C 47/88
B29C 47/92
// B29K 77:00
B29L 7:00

(21)Application number : 2000-031980

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 09.02.2000

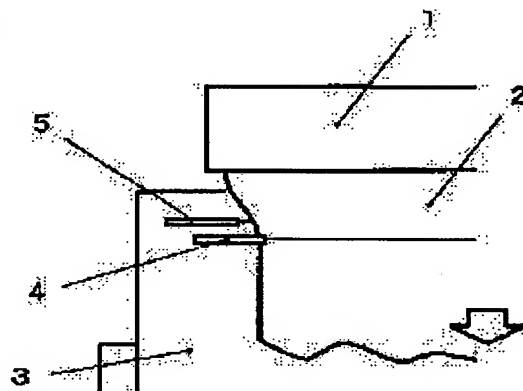
(72)Inventor : TSUBOUCHI KENJI
HOSOKAWA FUMIHIKO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYAMIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of uniformly forming a film having proper crystallization at a high speed to stably manufacture a biaxially stretched polyamide film having uniform physical properties industrially at a high speed.

SOLUTION: In a method for bringing a film-like melt into close contact with the surface of a rotary cooling roll using an electrostatic close contact method to cool and mold the same, a main electrode is arranged in the lateral direction of the film-like melt to apply charge to the melt and auxiliary electrodes are arranged at both end parts of the melt to also inject charge in the melt from both end parts thereof.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-219460
(P2001-219460A)

(43) 公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
B 2 9 C	47/14	B 2 9 C	4 F 2 0 7
	47/88		Z
	47/92		
// B 2 9 K	77:00	B 2 9 K	77:00
B 2 9 L	7:00	B 2 9 L	7:00
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-31980(P2000-31980)

(22) 出願日 平成12年2月9日 (2000.2.9)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 坪内 健二

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

(72) 発明者 細川 文彦

京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ
株式会社宇治プラスチック工場内

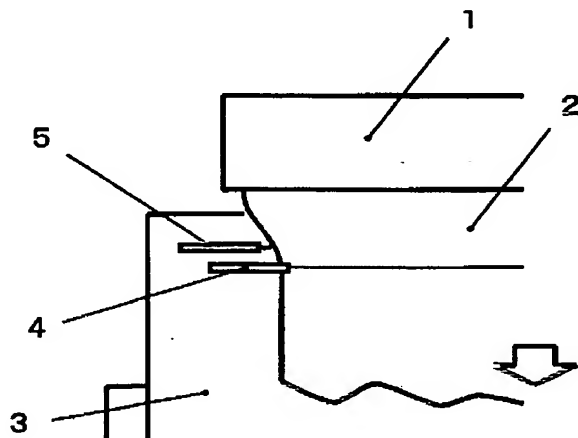
Fターム (参考) 4F207 AA29 AB06 AB07 AB09 AB10
AB11 AB12 AG01 AJ02 AJ06
AJ09 AP07 AR07 AR12 AR16
KA01 KA17 KK65 KK66 KK90
KL84 KM06 KM16 KW41

(54) 【発明の名称】 ポリアミドフィルムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 均一に適度な結晶化を有するフィルムの高速度製膜を可能にすることであり、結果的に均一な物性を有する二軸延伸ポリアミドフィルムを工業的に高速度に安定して生産する方法を提供する。

【解決手段】 静電密着法を用いてフィルム状溶融体を回転冷却ロール表面に密着させ冷却成形する方法において、フィルム状溶融体の巾方向に主電極を配置し、電荷を付与すると共に、溶融体の両端部に補助電極を配置し、溶融体の両端部からも電荷を注入する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイより熔融ポリアミド樹脂を粗面仕上げの電気絶縁性被覆を設けた回転冷却ロール表面にフィルム状に押し出し、静電密着法を用いてフィルム状溶融体を密着させ冷却成形する方法において、フィルム状溶融体の巾方向に主電極を配置し、電荷を付与すると共に、溶融体の両端部に補助電極を配置し、溶融体の両端部からも電荷を注入することを特徴とするポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項2】 フィルム状溶融体幅 w (m)に対する主電極の静電密着電流 i_w (mA)及び補助電極の両端部注入電流 i_e (mA)が回転冷却ロールの周速度 v (m/min)に対応して次式の範囲で、かつ、個別に制御することを特徴とする請求項1記載のポリアミドフィルムの製造方法。

$$1.5 + 0.05 \times v - 1.0 \leq i_w / w \leq 1.5 + 0.05 \times v + 1.0$$

$$1.0 + 0.02 \times v - 0.5 \leq i_e \leq 1.0 + 0.02 \times v + 0.5$$

【請求項3】 回転冷却ロール表面と冷却成形されているフィルムとの間に介在する平均空気層の厚み T (μ m)が $10 \leq T \leq 100$ であり、最大空気層の厚み T_{\max} (μ m)が $T_{\max} \leq 150$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリアミドフィルムの製造方法。

【請求項4】 回転冷却ロール表面の中心線平均粗さ S_{Ra} (μ m)が、 $0.2 \leq S_{Ra} \leq 1.0$ であり、最大高さ $S_{R_{\max}}$ (μ m)が、 $1 \leq S_{R_{\max}} \leq 4$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のポリアミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熔融状態のポリアミド樹脂をダイから押し出した後の冷却固化工程に関するものであり、特に、静電密着法における高速安定製膜を可能とし、かつフィルムの冷却ムラ及び巾変動を抑制して、厚み均一性等の品質の優れた二軸延伸ポリアミドフィルムの高生産性を図る方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常Tダイ法によるポリアミド樹脂フィルムの製膜工程では、押出機から熔融状態の樹脂をT型ダイを通して押し出し、押し出された溶融樹脂フィルムをキャストイングロールと称される駆動回転している冷却ロール（以下、CRという）の表面に押し付けることによって冷却固化する方法がとられている。更に冷却成型されたフィルムは、延伸工程で縦横二軸方向に延伸することで、最終的に二軸延伸ポリアミドフィルムが得られる。

【0003】このCR表面に溶融フィルムを押し付ける方法としては、巾方向にエアナイフ装置により、均一にエアーを吹き付ける方法、あるいは、溶融フィルムに、高電圧印加電極より電荷を付与させ静電的に密着

させる方法（以下、静電密着法という）がある。静電密着法は、冷却成形フィルムの厚み均一性に優れ、冷却効率が高いために生産効率が良く、工業的手段として採用されている。しかしながら、上記静電密着法はCR回転速度が比較的遅い場合には、所望の品質を保有した冷却成形フィルムが得られるが、生産効率アップを目的に製膜速度の高速化を図ろうとすると、CR回転速度の増速に伴い溶融フィルムの密着性低下及び密着斑に起因する問題が起きる。ポリアミド樹脂フィルムの静電密着法については、例えば、特公平1-46304号公報が開示されているが、上記方法は高速化には対応不十分であるため、本発明はこの方法を更に改良するものである。

【0004】通常、溶融フィルムがCR表面に接触する接点においては、CR回転に伴う随伴空気流圧とメルテンションの分力が溶融フィルムの浮上力として働き、溶融フィルムとCR表面の間に僅かに空気が巻き込まれ、薄い空気層が介在する。この空気層の厚薄により溶融フィルムの熱伝導つまり冷却速度が変化し、樹脂の結晶化度が変化する。この製膜工程におけるフィルムの結晶化の程度及びその斑は、後工程の吸水処理の作業性や延伸工程の延伸性に影響する重要なファクターとなる。

【0005】ポリアミド樹脂フィルムの静電密着法による高速製膜では、CR回転速度にほぼ比例して高い放電電流が必要となる。しかしながら高電圧印加電極には固有の安定グローコロナ放電特性があり、そのまま増速したのではやがて密着電荷不足となり、フィルム巾変動と密着不良を引き起こす。単にこの電極に高電流放電を行うと均一な放電能力を超過して不安定なストリーマコロナ放電に至るという問題がある。このストリーマコロナ放電現象が起きるとストリーマ直下の局部電荷密度が高くなり、上記空気層が介在せずに局部的に完全密着して急冷処理されるために、結晶化の斑の発生が助長されてしまう。これは空気層は均一に形成されず、まばらに閉じこめられた状態となるからである。

【0006】通常溶融フィルムの巾方向の両端部は、中央部に比べ2〜3倍厚く、また、高速化によりフィルムの両端部の密着性が低下するため、中央部に比べ徐冷されながら固化するので、結晶化度が高くなる。そのため冷却成形されたフィルムの両端部が白濁化するという問題がある。この現象は、ポリエステルやポリプロピレンといった結晶化速度の遅い樹脂に比べ、結晶化速度が非常に速いポリアミド樹脂において著しい。極端な場合には延伸過程での永久切断を招く最大の原因となり、操業収率を著しく損なうことになる。高速製膜における静電密着法では、特定の表面粗さに粗面化処理をした電気絶縁性被覆を設けたCRを用いることで、冷却成形に寄与する主電極の放電電流をストリーマコロナ放電に至らない低電流グローコロナ放電に維持しつつ均一で安定した空気層を形成できる。しかしながら両端部はCR粗面化の影響で、接触面積減少による密着拘束力の低下と冷

却熱伝導低下の弊害を招くことになる。密着拘束力の低下はCRからの剥離張力に対して密着力が堪えきれずCR表面で冷却固化中のフィルムが間欠的に滑るという問題が起こる。また冷却熱伝導低下は前記結晶化度の問題が拡大する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、均一に適度な結晶化を有するフィルムの高速製膜を可能にすることであり、結果的に均一な物性を有する二軸延伸ポリアミドフィルムを工業的に高速度に安定して生産する方法を提供することである。

【0008】

【発明が解決するための手段】本発明者等はこのような課題を解決するために鋭意検討の結果、両端部近傍で電荷密度を徐々に高めるように補助放電を行い、フィルム両端部の冷却速度を促進することにより上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、ダイより熔融ポリアミド樹脂を粗面仕上げの電気絶縁性被覆を設けた回転冷却ロール表面にフィルム状に押し出し、静電密着法を用いてフィルム状溶融体を密着させ冷却成形する方法において、フィルム状溶融体の巾方向に主電極を配置し、電荷を付与すると共に、溶融体の両端部に補助電極を配置し、溶融体の両端部からも電荷を注入することを特徴とするポリアミドフィルムの製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。図1は、本発明の製膜方法を示す正面図である。Tダイ1より熔融ポリアミドフィルム2をCR3の表面に押し出し、CRと接する接点近くに配置した静電密着電極（主電極）4により電荷を付与してCR表面に押し付け、冷却固化する。本発明では、この主電極とは別に補助電極5を設け、両端部に電荷を注入する。図2は、冷却固化フィルムの巾方向電荷分布の模式図である。 q (width)は主電極による静電密着電荷、 q (edge)は補助電極による注入電荷である。両端部から注入された電荷は、半導体である熔融フィルムを電気伝導媒体としてTダイ側に拡散されるので、電荷密度は図2のように両端部をピークとした漸高分布を示す。

【0010】本発明の補助電極による電荷注入は、熔融フィルム両端部のTダイからCR接点に至る間で行うが、Tダイ側に近い位置では q (edge)の分布が端部に偏り、電荷密度が漸高する巾が狭くなる。逆にCR接点側に近い位置では q (edge)の分布が拡散して巾が広くなる。補助電極による電荷注入を行う適切な位置は、両端部の冷却状態で調整されるが、概ねCR接点から上流10mm～50mmが好ましい。また、電荷密度を漸高させる巾は概略10mm～50mmである。また補助電極と熔融フィルムの距離は、短い方が好ましく、10mm以下が好ましい。補助電極の設置方向は特に限定するものではない

が、上記電荷注入位置と距離の調整の容易さから側面が好ましい。

【0011】本発明に用いられる補助電極の形状は、一般的な針式や棒式やワイヤー式等が応用できるが、先端を描いて数本のワイヤーを束ねたブラシ式を用いるのが経済的で好ましい。またその材質としては、銅、SUS304、SUS316、タングステン、アモルファス合金等が挙げられる。

【0012】また本発明では、主電極の静電密着電流 i_w と、補助電極の両端部注入電流 i_e とをCRの周速度 v (m/min)に対応して個別に制御することが好ましい。静電密着電流は安定したグローコロナ放電の低電流域で充分であり、フィルム状溶融体幅 w (m)に対する主電極の静電密着電流 i_w (mA)は、

$$1.5 + 0.05 \times v - 1.0 \leq i_w / w \leq 1.5 + 0.05 \times v + 1.0$$

であることが好ましく、一方端部注入電流 i_e (mA)は両端部の冷却状態で最適値は制御する必要があるが、

$$1.0 + 0.02 \times v - 0.5 \leq i_e \leq 1.0 + 0.02 \times v + 0.5$$

であることが好ましい。

【0013】また、本発明においては、フィルムの結晶化をコントロールするために、空気層の厚みを調整することが好ましく、平均空気層の厚み T (μ m)は、 $10 \leq T \leq 100$ 、最大空気層の厚み T_{max} (μ m)は、 $T_{max} \leq 150$ であることが好ましい。なお、平均空気層の厚み T は、巻き込み空気高さの平均値であり、最大空気層の厚み T_{max} は、巻き込み空気高さの最大値である。平均空気層厚みが10 μ m未満の場合には、得られたフィルムの結晶化度が低く、後の吸水処理工程での伸びや巾変動、あるいは、延伸性が不安定となり、また、150 μ mを超える厚い空気層が存在すると、ポリアミド樹脂の球晶が成長して部分的に結晶化度が高くなる。このような結晶化の斑があるフィルムを延伸した場合、延伸斑が発生し厚み斑が大きくなる。本発明ではCR表面を粗面化することにより巻き込み空気を分散させ、空気層厚みを均一化し、適度な多点接触を形成することで、実質的にCRの粗面転写が問題とならず、かつモノマーの自己剥離性も良くなる。

【0014】CRの表面粗さについては、中心線平均粗さ SRa (μ m)が、 $0.2 \leq SRa \leq 1.0$ 、最大高さ $SRmax$ (μ m)が、 $1 \leq SRmax \leq 4$ であることが好ましい。CRの表面粗さが粗すぎると、巻き込まれた空気は抜け易いので、均一な薄い空気層が得られ、CR表面に生成したモノマーの自己剥離性も良いが、CR表面の粗面がフィルムに転写されるので好ましくない。また、CRの表面粗さが低い場合には、巻き込まれた空気が分散し難くなり、空気層の厚みを均一化することはできない。

【0015】本発明において用いられるCRとしては、内部に冷却媒体(水)が循環する構造を持ち、電気絶縁性

被覆を施した回転冷却ロールが挙げられる。CRの電気絶縁性被覆には、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の有機重合体材料やアルミナ等のセラミック溶射コートを施したものなど用いられるが、耐電圧と粗面加工性の面から、またモノマーの付着も少ないことから、セラミック溶射コートしたロールが好ましい。

【0016】CR表面から剥離されるフィルムの温度は、CRの内部を循環する冷却媒体の温度、CR表面粗さ、平均空気層の厚みなどを調整することにより適宜変更することができるが、好ましくは15～60℃の範囲である。冷却媒体の温度が15℃未満では、CR表面に水滴が露結し、水膜によりフィルムに密着斑が生じ、製膜上のトラブルの原因となるので好ましくない。また、60℃を超えると、フィルムのCR表面からの剥離が困難となり、フィルムが剥離応力によって縦方向に伸ばされるために、厚み斑が発生したり、フィルムの平坦性が大きく損なわれる。

【0017】本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66の他、ナイロン11、ナイロン12などの単独重合体や、これらの混合物、共重合体などが挙げられる。ポリアミド樹脂には公知の添加剤、たとえば安定剤、酸化防止剤、充填剤、滑剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、着色剤などを含有させてもよい。本発明におけるポリアミドフィルムの延伸方法としては、同時二軸延伸法、逐次二軸延伸法のいずれの方法も用いることができる。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。実施例における各特性値は、それぞれ次の方法により測定した。

(1) CR表面粗さ及び製膜フィルムの表面粗さ

JIS-B0601-1982に準じて、カットオフ0.8mmで、中心線平均粗さ(SRa)及び最大高さ(SRm

ax)を測定した。

(2) フィルム厚さ変動量

β 線厚さ計で測定される二軸延伸ポリアミドフィルムの長さ1000mの中方向の平均厚さ分布に対して、各点の厚さ変動量の最大値で評価した。

(3) 空気層の厚み

キーエンス社製レーザーフォーカス変位計で測定した。

【0019】実施例1～3

シリンダー径150mmの押出機に巾600mmのTダイを付け、押出温度260℃でナイロン6(ユニチカ社製A1030BRF)をフィルム状に溶融押し出した。アルミナセラミックを溶射コーティングしたCR(表面粗さSRa=0.4 μ m、SRmax=2.1 μ mに粗面仕上げ、直径1000mm、表面温度=20℃)を周速50～70m/minで回転させ、静電密着法により巾520mm、厚み150 μ mの冷却成形ポリアミドフィルムを製膜した。主電極の静電密着電流、補助電極の注入電流は表1に示した。補助電極の電荷注入位置はCR接点から上流20mm、距離0.5mmとした。中央部の平均空気層の厚みT、最大空気層の厚みTmaxを表1に示した。次に、フィルムを50℃の温水槽に2分間浸漬した後、延伸温度175℃で、縦方向に3.0倍、横方向に3.3倍に同時二軸延伸し、次いで5%の弛緩率で210℃で熱処理し、厚み15 μ mの二軸延伸ポリアミドフィルムを製造した。この二軸延伸ポリアミドフィルムのMD厚さ変動量の測定結果を表1に示した。

【0020】比較例1

鏡面仕上げのアルミナセラミックを溶射コーティングしたCRを用い、補助電極を取り除いた以外は実施例1と同一条件で、主電極のみの静電密着法で製膜した。結果を表1に比較して示した。

【0021】

【表1】

	CR周速度 (μ /min)	静電密着 電流 (mA)	両端部 注入電流 (nA)	空気層厚み		MD厚み 変動量 (μ m)
				T(μ m)	Tmax(μ m)	
実施例1	50	2.0	2.0	30	40	0.7
実施例2	60	2.3	2.2	30	40	0.5
実施例3	70	2.6	2.4	32	41	0.8
比較例1	60	2.9	—	5	22	4.1

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、高速製膜における静電密着法では、特定の表面粗さに粗面化処理をした電気絶縁性被覆を設けてなるCRを用いることで均一で安定した空気層を形成でき、加えて溶融フィルムの両端部に設けた補助電極で電荷を注入することで、両端部の冷却固化を促進制御して、均一に適度な結晶化を有するフィルムの高速製膜が可能となり、結果的に二軸延伸ポリアミドフィルムの高生産性と操業の安定性と高品質、特に厚み均一性ばかりでなく、透明性、表面平滑度、収縮特性

などの物性の向上を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製膜方法を示す正面図である。

【図2】本発明の冷却固化フィルムの中方向電荷分布の模式図である。

【符号の説明】

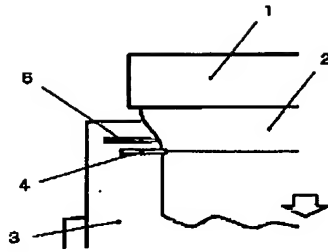
- 1 Tダイ
- 2 溶融ポリアミドフィルム
- 3 キャスティングロール(CR)
- 4 主電極

5 補助電極

6 静電密着電荷 q (width)

7 端部注入電荷 q (edge)

【図1】



【図2】

